

**Der Deuteriumaustausch
der Verbindung CH_2CD_2 mit
konzentrierten Mineralsäuren**

Wolfgang Leitenberger



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555227_0060

Der Deuteriumaustausch der Verbindung CH_2CD_2
mit konzentrierten Mineralsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Wolfgang Leitenberger

aus

Königswald/CSR

April 1958



Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 25. JUNI 1958

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1955 bis Dezember 1957 am Phys. Chem. Inst. der Universität München angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab

möchte ich für seine Anleitungen zu dieser Arbeit und für seine stets grosse Hilfsbereitschaft bei allen experimentellen und theoretischen Fragen herzlich danken.

Ebenso gilt mein Dank den Herren Prof. L. D'Or Liege, Herrn Pb. Weisz, Media Penn. (USA), Herrn Dr. F. Aulinger, Torsten und den Herren Dr. K. Habfast und K. Kräutle für die Durchführung der massenspektrometrischen Analysen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Säurekatalysierte Reaktionen.	3
1.) Allgemeines	3
2.) Die Darstellung von Äthylen mittels Mineralsäuren	3
C. Beschreibung der Apparatur	4
D. Zusammenfassung der mittels Mineralsäuren aus $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ erzielten Äthylengemische	8
E. Austauschversuche mit CH_2CD_2	15
1.) Die Ausgangsstoffe	15
2.) Beschreibung der Apparatur	15
3.) Auswertung der Versuchsergebnisse	17
4.) Bestimmung der Aktivierungsenergie.	24
5.) Schlussfolgerungen	25
F. Dehydratation von $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ mit 72proz. H_2SO_4 und Salzzusätzen .	26
1.) Bedeutung des Salzeffektes	26
2.) Die Versuchsergebnisse.	26
3.) Umsetzung von Äthylen mit salzhaltiger Schwefelsäure	28
4.) Graphische Darstellung zweier Beispiele.	29
5.) Diskussion der Ergebnisse	31
G. Diskussion des Reaktionsmechanismus	33
H. Zusammenfassung.	36
Literaturverzeichnis	37

A. Einleitung und Problemstellung

Will man den Ablauf einer chemischen Reaktion vollständig beschreiben, so ist der Prozess, der sich im Einzelmolekül abspielt, von besonderem Interesse. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus dienen hauptsächlich kinetische Messungen und die Erfassung kurzlebiger Zwischenprodukte während einer Reaktion.

Um über das Schicksal einer chemischen Verbindung während einer Reaktion oder eines biologischen Vorganges Einblick zu gewinnen, kann man die Moleküle an bestimmten Stellen mit Hilfe von radioaktiven oder angereicherten stabilen Isotopen markieren und so ihr Verhalten während eines bestimmten Vorganges verfolgen. Durch eine solche Markierung werden die chemischen Vorgänge in der Regel nicht beeinflusst, es gibt aber physikalische Methoden, die markierten Moleküle oder Umsetzungsprodukte jederzeit wiederzuerkennen.

Bei der Anwendung von radioaktiven Isotopen ist dies am einfachsten, da sie an der Strahlung leicht erkannt werden können. Dieser Tatsache steht bei der Verwendung stabiler Isotopen der Vorteil gegenüber, dass die Markierung über beliebig lange Zeiten erhalten bleibt. In vielen Fällen ist man auf die Verwendung stabiler Isotopen angewiesen, teils um die Strahlung zu vermeiden, teils weil es von einigen wichtigen Elementen, wie Stickstoff und Sauerstoff keine radioaktiven Isotope gibt.

Prinzipiell sind zwar alle Elemente, die mehrere Isotope besitzen, für inaktive Indikatorversuche geeignet, doch ist die Methode hauptsächlich auf ^2H , ^{18}O , ^{13}C , und ^{15}N , begrenzt geblieben, da diese Elemente wegen ihrer besonderen Bedeutung in Chemie, Biologie und Medizin zahlreiche Probleme aufwerfen und die Methoden zur Isotopentrennung gerade für diese Elemente gut durchgearbeitet sind. Auch beim Wasserstoff ist man in der Mehrzahl der Fälle auf die Anwendung des stabilen Isotops Deuterium angewiesen, welches zu 0.015% im natürlichen Wasserstoff vorhanden ist. Der überwiegende Anteil der mit Isotopen durchgeführten Untersuchungen betrifft das Wasserstoffisotop Deuterium, da dessen Verbindungen relativ leicht zugänglich sind. Hauptsächlich in zweierlei Richtung wurden Isotopenverbindungen dargestellt: Bereits gut untersuchte Reaktionen werden mit den entsprechenden Isotopenverbindungen durchgeführt. Hierbei interessieren vor allem die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Ein Beispiel hierfür ist etwa die Hydrierung von Äthylen und von deuteriertem Äthylen mit H_2 beziehungsweise mit D_2 .

Wohl das wichtigste Gebiet ist die Anwendung von Isotopen als Indikatoren, um den Verbleib einzelner Atome bei einer Reaktion festzustellen. In dieses Gebiet fällt die Untersuchung einer grossen Gruppe von Reaktionen, bei denen

nichts weiter vor sich geht, als der Austausch eines Atoms gegen ein Isotop. Derartige, auf keine andere Weise beobachtbare Reaktionen verlaufen besonders leicht an Katalysatoren. Besonders die Austauschreaktionen der Wasserstoffverbindungen der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff am Kontakt waren der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen verschiedener Forscher unter denen POLANYI, SZABÓ, FARKAS, CONN, TWIGG, MORIKAWA und TAYLOR (Lit. 1) besonders genannt sein mögen.

Mit Hilfe von schwerem Wasser oder schwerem Wasserstoff wurde eine grosse Zahl von Verbindungen hergestellt, die an Stelle von H das Isotop D enthalten.

Zur Untersuchung der katalytischen Dehydrierung und Dehydratisierung des Äthylalkohols waren von SCHWAB u. WANDINGER (Lit. 2) entsprechende Versuche an einem partiell deuterierten Alkohol $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ angestellt worden. Unter der grossen Zahl der Katalysatoren, welche den Zerfall des Alkohols beschleunigen, gibt es solche, die vorwiegend dehydratisierend wirken und andererseits Stoffe, wie einige Metalle, die dehydrierend wirken.

Die Dehydratation von 96proz. absoluten $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ an Aluminiumoxyd bei 435° ergab in dem von WANDINGER (Lit. 2) beschriebenen Versuch ein Äthylengemisch der Zusammensetzung

16.2 % CH_2CD_2
33.8 % CH_2CDH
50.0 % C_2H_4 ,

während dem eingesetzten Alkoholgemisch zufolge eine Äthylenzusammensetzung von

96 % CH_2CD_2
und 4 % C_2H_4

hätte entstehen sollen. Im Rahmen einer Diplomarbeit (Lit. 3) war die Dehydratation des Alkohols $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ an sauren Katalysatoren in homogener Phase durchgeführt worden. Dabei wurde eine von Temperatur und Konzentration der Säure abhängige Tendenz für den Deuteriumaustausch des primär entstandenen CH_2CD_2 festgestellt. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die Zusammenhänge zu untersuchen, welche zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit des Deuteriumaustausches bei verschiedenen Säuren und bei verschiedenen Temperaturen bestehen und festzustellen, ob die bei den Austauschreaktionen mit dem Alkohol $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ als Ausgangssubstanz auftretenden Geschwindigkeitskonstanten mit denjenigen von CH_2CD_2 ausgehend, vergleichbare Ergebnisse liefern. Ferner soll aufgezeigt werden, inwieweit sich bei Zusätzen von gleichionigen Salzen verschiedener Mengen zu dem benützten Säuregemisch eine Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Äthylbildung oder des Deuteriumaustausches feststellen lässt.

B. Säure-katalysierte Reaktionen

1) Allgemeines.

Das erste Studium der Katalyse, wie sie durch Säuren und Basen verursacht wird, war der Erforschung wichtiger physikalisch-chemischer Probleme gewidmet. Z.B. ist die erste exakte Formulierung der kinetischen Gesetze der Reaktion erster Ordnung von Wilhelmy 1850 durch die Untersuchung der durch Säuren katalysierten Inversion des Rohrzuckers ermöglicht worden.

Die klassische Theorie der Säure-Base-Katalyse stützt sich auf die Annahme, dass H^+ und OH^- die einzigen wirksamen Teilchen sind und dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des katalysierenden Ions proportional ist. Diese Annahmen geben wohl eine allgemeine Übersicht über die in Lösungen sich abspielenden Vorgänge, führen jedoch zu Unstimmigkeiten bei deren quantitativer Erklärung. Die Ansichten, die über die Säure-Base-Katalyse in letzter Zeit bestehen, betreffen vornehmlich den Molekularmechanismus jener Reaktionen und die Zusammenhänge mit den hierbei auftretenden Strukturen der Moleküle.

Bei den meisten durch Säuren oder Basen hervorgerufenen Reaktionen wird angenommen, dass die Reaktion über ein wohldefiniertes Gebilde, welches im Zwischenzustand vorhanden ist, fortschreitet. Sehr häufig kommt auch dem bei einer chemischen Reaktion verwendeten Medium eine besondere Bedeutung zu, was besonders beim Arbeiten in nichtwässrigen Lösungen zu beachten ist.

2) Die Darstellung von Äthylen mittels Mineralsäuren

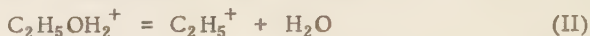
Bei Reaktionen, die der homogenen Katalyse unterliegen, zeigt sich, dass hier meist Ionen an Stelle von Molekeln als Katalysator wirksam sind. Die Darstellung des Äthylens durch Einwirkung starker Säuren auf Alkohol ist eine der am längsten bekannten Reaktionen der organischen Chemie. Im Gegensatz zu den typischen, durch geringe Mengen einer Säure hervorgerufenen Umsetzungen, werden Reaktionen organischer Verbindungen mit molekularen Mengen Säuren oder Basen zumeist erst durch eine katalysierte Beeinflussung beziehungsweise Aktivierung des organischen Partners durch die Säure oder Base eingeleitet. Wie bei allen Reaktionen, die der Protonenkatalyse unterliegen, beginnt die Reaktion mit der Anlagerung von H^+ an die Alkoholmolekel:



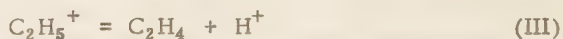
Da das Gleichgewicht in wässriger Lösung ganz auf der linken Seite liegt, können die $C_2H_5OH_2^+$ -Ionen erst bei einer bestimmten Säurestärke merklich

gebildet werden. Das beweist, dass $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ eine stärkere Säure darstellt als H_3O^+ .

Die Weiterführung der Reaktion besteht in der Abspaltung eines Wassermoleküls aus dem Oxonium-Ion unter Bildung eines Äthyl-Kations:



Das entstehende Äthyl-Kation stabilisiert sich nun je nach den herrschenden Versuchsbedingungen entweder durch Anlagerung an ein Äthylat-Ion unter Bildung von Äther (bei tieferen Temperaturen) oder unter Abspaltung eines Protons unter Bildung von Äthylen.



Ähnliche Überlegungen, auf das System der konzentrierten Schwefelsäure angewendet, in welcher nach den Leitfähigkeitsmessungen von SCHWAB, ZENTELIS und KASSAPOGLOU (Lit. 4) das folgende Dissoziationsgleichgewicht (IV) besteht:



legen die Vermutung nahe, dass bei der Reaktion zwischen Alkohol und konzentrierten Säuren das H_3O^+ -Ion nicht das allein für die Katalyse wirksame Teilchen darstellt.

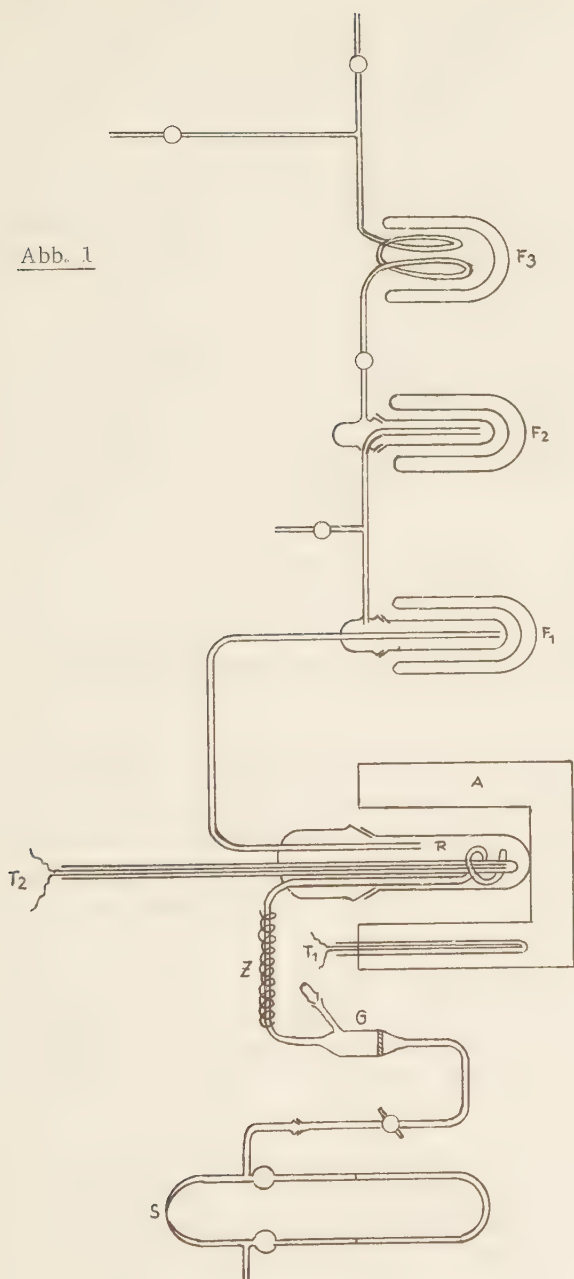
C. Beschreibung der Apparatur

Bei den zur Darstellung des Äthylens aus Alkohol durchgeführten Versuchen wurde die in Abbildung 1 angeführte Strömungsapparatur verwendet, bei welcher der vorher absolutierte Alkohol jeweils einmal durch die Kontaktsäure geleitet wurde.

Ein Reaktionsgefäß R von ungefähr 120 ccm Fassungsvermögen mit angesetztem Schliff dient zur Aufnahme der die Reaktion bewirkenden Säure. Das Gefäß wird in einen Aluminiumblock A eingestellt, welcher elektrisch geheizt wird. Die Stromzufuhr wird mittels eines Thermoelementes T_1 , welches sich in dem Aluminiumthermostaten befindet, über einen Regler auf die gewünschte Temperatur eingestellt.

Nach etwa 2stündigem Anheizen bleibt die Temperatur auf $1-2^\circ$ konstant, was durch eine Vergleichsmessung mit einem zweiten Thermoelement T_2 , welches die Temperatur der Säure im Reaktionsgefäß misst, festgestellt wurde.

Abb. 1



Das Reaktionsgefäß ist mit einem dreifach durchbohrten Schliffkern verschliessbar, dessen Durchführungen der Zu- und Ableitung der reagierenden Gase dienen. Die dritte Durchführung des Stopfens besteht aus einem unten zugschmolzenen Glasrohr zur Aufnahme des Thermoelementes T_2 zwecks Messung der Temperatur im Reaktionsraum. Verwendet wurde ein Kupfer-Konstantan Thermopaar.

Das Zuleitungsrohr Z, welches spiralenförmig in das Reaktionsgefäß eintaucht, ist über ein etwa 20 cm langes Glasrohr, welches mit einem Heizdraht umwickelt ist, mit einem Gassättiger G verbunden. Dieser besteht aus einer Glasfritte G 2 von 1 cm Durchmesser, welche mit einem durch einen Schliffstopfen versehenem Ansatzstück zur Aufnahme des Alkohols ausgestattet ist. Auf die Fritte wird der für den Versuch eingesetzte Alkohol mit einer Pipette eingebracht und nach Verschliessen des Stopfens ein konstanter Stickstoffstrom zur Verdampfung des Alkohols durch die Fritte geleitet. Der hierzu nötige Stickstoff wurde nach seiner Entnahme aus einer Bombe zwecks Konstanthaltung der Strömungsgeschwindigkeit durch einen Flüssigkeitsmanostaten, gefüllt mit konzentrierter Kochsalzlösung, geleitet.

Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit passiert der Gasstrom nach dem Durchgang durch den Manostaten einen Riesenfeld'schen Strömungsmesser S. Als Messflüssigkeit dient destilliertes Wasser. Anschliessend gelangt der Gasstrom durch ein Trockengefäß, gefüllt mit CaCl_2 , und schliesslich durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure als Trockenmittel.

Nachdem das aus Stickstoff und Alkoholdampf bestehende Gasmisch durch die Reaktionsflüssigkeit gepert war, wurde es in einer Kühlfalle F_1 auf 0° abgekühlt und dabei von unzersetztem Alkohol, Äther, Estern und entstandenem Wasser befreit. Bei der Verwendung von verdünnten Säuren wurde vor dieser ersten Kühlfalle ein Rückflusskühler angebracht, um das Abdestillieren des Wassers zu verhindern und so eine gleichbleibende Konzentration der Säure zu gewährleisten.

In einer zweiten Kühlfalle F_2 , die mittels einer Kältemischung, hergestellt aus Trichloräthylen und flüssigem Stickstoff, bei einer Temperatur von -60° gehalten wurde, wird das entstehende Äthylen von niedrigsiedenden Verunreinigungen, wie SO_2 , das bei der Anwendung von Schwefelsäure immer vorhanden ist, befreit.

In einem weiteren Kühlsystem F_3 , das mit einem Hahn von der vorhergehenden Falle getrennt werden kann, wird das Äthylen mittels flüssiger Luft ausgefroren. Zwecks intensiver Kühlung wurde dieses Glasrohr zweimal um 180° gebogen und mit den zwei Windungen in flüssiger Luft gekühlt, um das Äthylen

möglichst quantitativ auszufrieren. Über ein T-Stück ist dieses Glasrohr mit einer Hochvakuumapparatur verbunden, wo das Äthylen zwecks weiterer Reinigung der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Zwecks Trocknung des entstandenen Äthylens wurde es in eine Kühlfalle einkondensiert, in welcher sich etwas Phosphorpentoxyd befand. Die Bestimmung der Ausbeute des entstandenen Äthylens geschieht durch die Messung des Druckes, den es in einem Vorratsgefäß von etwa 90 ccm (einschliesslich der Rohrleitungen) ausübt. Dann wurde das Äthylen in einer Ampulle, versehen mit einem Zerschlagventil, mittels flüssigen Stickstoffs ausgefroren und der massenspektrometrischen Untersuchung zugeleitet.

Bei den Versuchen, deren Ergebnisse in Tabelle 1 (S. 7) wiedergegeben sind, wurden 70 ccm Säure eingesetzt. Die Menge des eingesetzten Alkohols betrug 0.5 ccm, die durchströmende Gasmenge 52 ccm min. Dabei wurde am Strömungsmesser eine Druckdifferenz von 46 mm Wassersäule abgelesen. Die Verweildauer des Gasgemisches im Reaktionsraum beträgt bei den gewählten Bedingungen etwa 0.25 sec.

Sämtliche mittels saurer Katalysatoren erhaltenen Isotopengemische sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Gesamtübersicht

Katalysator	Temp.	Verweil- zeit	Aus- beute	% CH ₂ CD ₂	% CH ₂ CDH	% C ₂ H ₄
H ₂ SO ₄ (93.8%)	145°	1/4 sec	1.1%	54.3	15.6	30.1
	160°	1/4 sec	0.75%	44.3	17.2	38.5
	160°	1/2 sec	1.0 %	17.4	9.0	73.6
	180°	1/4 sec	0.75%	32.9	11.4	56.7
	180°	1/2 sec	1.2 %	9.2	8.3	81.5
H ₂ SO ₄ (82.6%)	155°	1/4 sec	1.5 %	29.4	15.3	54.4
	170°	1/4 sec	1.1 %	18.8	18.0	63.4
H ₂ SO ₄ (72%)	155°	1/4 sec	2.4 %	48.0	25.4	26.6
	165°	1/4 sec	2.1 %	30.6	21.1	48.3
	165°	1/2 sec	3.5 %	13.2	10.2	76.6
	175°	1/4 sec	1.9 %	28.6	17.6	53.4
H ₂ SO ₄ (56%)	146°	1/4 sec	1.9 %	84.2	10.6	5.2
	146°	1/2 sec	3.2 %	73.5	16.8	9.8
	152°	1/4 sec	2.3 %	76.4	14.8	8.8
H ₃ PO ₄ (93%)	140°	1/4 sec	3.2 %	79.2	12.4	8.4
	165°	1/2 sec	7.4 %	48.5	19.5	32.0
	165°	1/4 sec	4.5 %	73.0	19.5	8.5
	180°	1/4 sec	4.6 %	70.3	23.8	5.8
	212°	1/4 sec	3.5 %	66.1	19.0	14.8
	220°	1/4 sec	3.5 %	63.3	23.6	15.2
H ₃ PO ₄ (74.2%)	140°	1/4 sec	5.0 %	78.8	15.0	6.2
	148°	1/4 sec	5.0 %	74.8	18.6	6.6
1 H ₂ SO ₄ (93.8%) + 1 H ₃ PO ₄ (93.8%)	205°	1/4 sec	1.6 %	27.2	22.3	40.5
	220°	1/4 sec	1.5 %	48.3	16.6	35.2
1 H ₃ PO ₄ (93.8%) + 6 H ₂ SO ₄ (93.8%)	180°	1/4 sec	1.7 %	19.0	13.2	67.8
5 H ₃ PO ₄ (93.8%) + 1 H ₂ SO ₄ (93.8%)	180°	1/4 sec	3.4 %	53.4	27.7	18.3
	212°	1/4 sec	3.6 %	50.4	19.8	29.8
1 H ₃ PO ₄ (93.8%) + 1 H ₂ SO ₄ (93.8%)	140°	1/4 sec	3.6 %	79.4	13.1	6.5
+ 1 H ₂ O	158°	1/4 sec	3.6 %	74.8	19.0	6.2

D. Zusammenfassung der mittels Mineralsäuren aus $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ erhaltenen Äthylene

Betrachtet man die verschiedenen mittels Säuren erhaltenen Äthylengemische (Tabelle 1), so fällt auf, dass in keinem Falle ein solches bestehend aus 96% CH_2CD_2 und 4% C_2H_4 entstand.

Bei Zunahme der Konzentration der Säure entsteht vornehmlich leichtes Äthylen (C_2H_4). Desgleichen bewirkt Temperaturanstieg stets ein stärkeres Auftreten der Verbindung C_2H_4 .

Diese unterschiedliche Zusammensetzung des entstandenen Äthylens beruht auf folgender Ursache: Im Zuge einer beziehungsweise mehrere Folgereaktionen kann das primär entstehende CH_2CD_2 mit den das leichte Wasserstoffisotop enthaltenden Säuren in Wechselwirkung treten und so zu einer vermehrten Bildung von C_2H_4 Anlass geben. Die Isotopenzusammensetzung des Äthylens zweier Versuche, bei denen nichts weiter als die Strömungsgeschwindigkeit verändert wird, ist vollkommen verschieden. Zur Erklärung dieser Tatsache wird folgende Überlegung angestellt: Die Dauer der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ beträgt bei der Strömungsgeschwindigkeit 52 cm min. schätzungsweise $\frac{1}{4}$ sec., nämlich die Zeit, während welcher sich eine Gasblase, bestehend aus Alkoholdampf und Stickstoff, durch die dehydratisierende Flüssigkeit bewegt. Neben anderen Reaktionen geht hierbei auch die Äthylenbildung vor sich. Während dieser Verweilzeit in der Reaktionsflüssigkeit mögen hier folgende beiden Reaktionen vornehmlich berücksichtigt werden:

- 1) die Äthylenbildung,
- 2) die sich daran anschliessenden Austauschreaktionen.

Je nach den gewählten Bedingungen ist die Äthylenausbeute verschieden gross. Bei den beschriebenen Versuchen liegt die Ausbeute an Äthylen stets in der Grössenanordnung von 0.75-5% bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols. Der übrige Alkohol kann unter dem Einfluss der Säure je nach Konzentration und Temperatur sowohl Äther als auch Ester bilden. Ein grosser Teil des entstehenden Äthylens unterliegt ferner der Polymerisation.

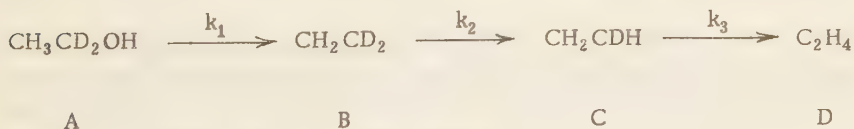
Bei den zuerst genannten Produkten handelt es sich um Stoffe, welche sich in der Reinigungsfalle ausfrieren lassen. Ein grosser Teil des Alkohols geht bei der Anwendung von konz. H_2SO_4 in schwarz gefärbte Produkte über, bei denen es sich in Analogie zu den von G. -M. SCHWAB u. O. NEUWIRTH (Lit. 5) bei der Oxydation von organischen Substanzen mit konz. Schwefelsäure gefundenen Stoffen um sulfurierte Kondensationsprodukte des Alkohols handeln dürfte. Während der Darstellung des Äthylens in der auf Seite 4a angeführten Apparatur spielt sich bei jedem Aufsteigen einer Gasblase durch das Reaktionsgemisch

dieselbe Reaktion ab. Während dieser Zeit verändert sich auch die chemische Zusammensetzung der Gasblase. Da sich die angewandte Säure durch etwa abgespaltenes schweres Wasser nicht entscheidend in ihrer Zusammensetzung ändert, ist das Ergebnis aller einzelnen Gasblasen, die mit der Säure reagieren, vom Anfang bis zum Ende des Versuches konstant. Je länger der Alkoholdampf mit der Säure in Berührung ist, desto vollständiger gehen alle Reaktionen vor sich, die zwischen Alkohol und Säure möglich sind. Sieht man von den anderen Reaktionen, wie Äther-, Esterbildung und Polymerisation ab, so folgt, dass die Äthylenbildung abhängig ist von der anfänglich vorhandenen Alkoholmenge und der Dauer der Berührung mit der Säure. Diese Menge betrage zu Beginn eines Reaktionsablaufes A_0 . Während der Zeit, die eine Gasblase zum Durchströmen der Reaktionsflüssigkeit benötigt, wird die anfangs vorhandene Menge Alkohols um einen mit der Versuchszeit zunehmenden Anteil kleiner geworden sein. Waren zu Beginn des Eintretens der Gasblase in die Säure A_0 Moleküle Alkohol vorhanden, so sind es nach der Zeit t nur mehr

$$A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t},$$

da es sich bei allen Zerfallsreaktionen des Alkohols um Reaktionen erster Ordnung handeln dürfte. k_1 bedeutet hierbei die Geschwindigkeitskonstante der Äthylenbildung. Wir betrachten nämlich im Augenblick nur diese, obwohl natürlich die Abnahme der Alkoholmenge zum grossen Teil auf Nebenreaktionen beruht, also nach einer Konstanten $k_1 + \dots$ erfolgt. Nimmt man an, dass der Alkohol vor seiner Reaktion mit Schwefelsäure, wobei sich Äthylschwefelsäure bildet, keinen Austauschreaktionen der Form $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CDHOH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ unterliegt, so müsste der gesamte Alkohol bestehend aus 96% $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ und 4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ auch zu einem Äthylen umgesetzt werden, welches der gleichen Isotopenzusammensetzung entspricht (vgl. S.4, Gl. III). Nun unterliegt aber das zum überwiegenden Teil entstandene CH_2CD_2 einer Folge von Austauschreaktionen, welche unter Ausschluss von intramolekularer Protonenwanderung über das einfach deuterierte CH_2CDH schliesslich zum C_2H_4 führen.

Auf Grund dieser Überlegung gelangt man zu folgendem Reaktionsschema:



Hierfür wurden bei wechselnden Konstanten k_1 , k_2 , k_3 von WEGSCHEIDER (Lit. 5) die integrierten Gleichungen berechnet. Hieraus ergeben sich für die Konzentration der einzelnen Zwischenstoffe die folgenden Ausdrücke (V-VIII):

$$(V) \quad A = A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$(VI) \quad B = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

$$(VII) \quad C = A_0 k_1 k_2 \left\{ \frac{e^{-k_1 \cdot t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 \cdot t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right\}$$

$$(VIII) \quad D = A_0 \left\{ 1 - \left(\frac{k_2 k_3 e^{-k_1 \cdot t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{k_1 k_2 e^{-k_2 \cdot t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} - \frac{k_1 k_3 e^{-k_3 \cdot t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right) \right\}$$

Betrachten wir nur das im Reaktionsraum vorhandene Äthylen, so ergibt sich für dieses folgende Überlegung: Bei einem Versuch I betrage die Verweilzeit einer Gasblase im Reaktionsraum t_1 . Während dieser Zeit mögen sich n_1 Mole Äthylen gebildet haben.

Bei einem Versuch II, welcher so abgestellt ist, dass die Verweilzeit die doppelte ist als bei Versuch I, ergebe sich die Ausbeute n_2 Mole. Die Zusammensetzung des entstandenen Isotopengemisches sei vorerst noch gleichgültig. Da die Äthylenbildung aus Äthylschwefelsäure eine Reaktion erster Ordnung ist, wie von KREMANN (Lit. 6) gefunden wurde, ersieht man, dass aus den beiden verschiedenen Äthylenausbeuten die Geschwindigkeitskonstante des Alkoholzerfalls abzulesen ist. Beträgt die Alkoholmenge, die unter Bildung von Äthylen reagiert, A_0 , so ist nach der Zeit t von ihr nur noch der Bruchteil

$$(IX) \quad A = A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad \text{vorhanden.}$$

Für das gebildete Äthylen ergibt sich daraus ohne Rücksicht auf die Isotopenzusammensetzung

$$(X) \quad \ddot{A} = A_0 (1 - e^{-k_1 \cdot t})$$

Setzt man die verschiedenen Äthylenausbeuten n bei entsprechenden Zeiten t in die obige Gleichung ein, so erhält man 2 Gleichungen mit 2 Unbekannten, woraus man die Geschwindigkeitskonstante k_1 und A_0 , den Wert für die Menge Alkohols, welche in Äthylen übergeführt wird, berechnen kann.

Der besseren Übersicht halber wird nun die Gleichung (I) mit $100 A_0$ multipliziert. Man erhält dann die in Abb. 2 bis 4 (S. 12-14) gezeichneten Kurvenzüge. Die für den Alkoholzerfall gültige Kurve wird durch Gleichung (XI) wiedergegeben.

$$(XI) \quad \frac{100 A}{A_0} = A' = 100 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Vergleicht man nun die Isotopenzusammensetzung des Äthylens bei sonst gleichbleibenden Bedingungen (Temperatur und Konzentration der Säure), so erkennt man, dass bei zwei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten auch eine andere Isotopenzusammensetzung resultiert. Bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten d.h. längerer Verweilzeit in der Säure, ergibt sich eine Anreicherung der deuteriumarmen Äthylenarten.

Da es sich bei dem reagierenden Alkohol um ein Gemisch von 96% $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ und 4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ handelt, sind an dem sich anschliessenden Austausch nur die 96% $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ beteiligt, so dass sich für das entstehende CH_2CD_2 , welches mit k_2 zu der Verbindung CH_2CDH reagiert, folgende Gleichung ergibt:

$$(XII) \quad B' = 96 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t})$$

Durch Einsetzen der Menge an CH_2CD_2 für die betreffende Zeit in diese Gleichung ergibt sich der Wert für k_2 . Dabei ist der analytisch gefundene Prozentgehalt an CH_2CD_2 mit dem Wert für das Gesamtäthylen zu multiplizieren. Der Betrag für das Gesamtäthylen (XIII) ergibt sich als die Differenz zwischen 100 und Gl. (XI) oben.

$$(XIII) \quad \bar{A}' = 100 - 100 e^{-k_1 \cdot t}$$

In gleicher Weise ergibt sich der Wert für k_3 durch Einsetzen der analytisch gefundenen Prozentzahl für die Verbindung CH_2CDH in die Gl. (XIV). Auch hierbei muss die Prozentzahl des CH_2CDH mit dem entsprechenden Wert für das Gesamtäthylen (nach (XIII)) multipliziert werden.

$$(XIV) \quad C' = 96 k_1 k_2 \left\{ \frac{e^{-k_1 \cdot t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{(k_3 - k_2)(k_2 - k_1)} + \frac{e^{-k_3 \cdot t}}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)} \right\}$$

Die sich daraus ergebende Darstellungsweise für die Gesamtreaktion ist den folgenden Abbildungen 2-4 zu entnehmen.

Bei 93.8proz. Schwefelsäure und einer Temperatur von 160° wurden folgende Ergebnisse erzielt, die in Abb. 2 in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben sind.

Strömungsgeschwindigkeit:

52 ccm/min.

26 ccm/min.

Äthylenzusammensetzung:

44.3 %

17.4 % CH_2CD_2

17.2 %

9.0 % CH_2CDH

38.5 %

73.6 % C_2H_4

Ausbeute: 10 mm

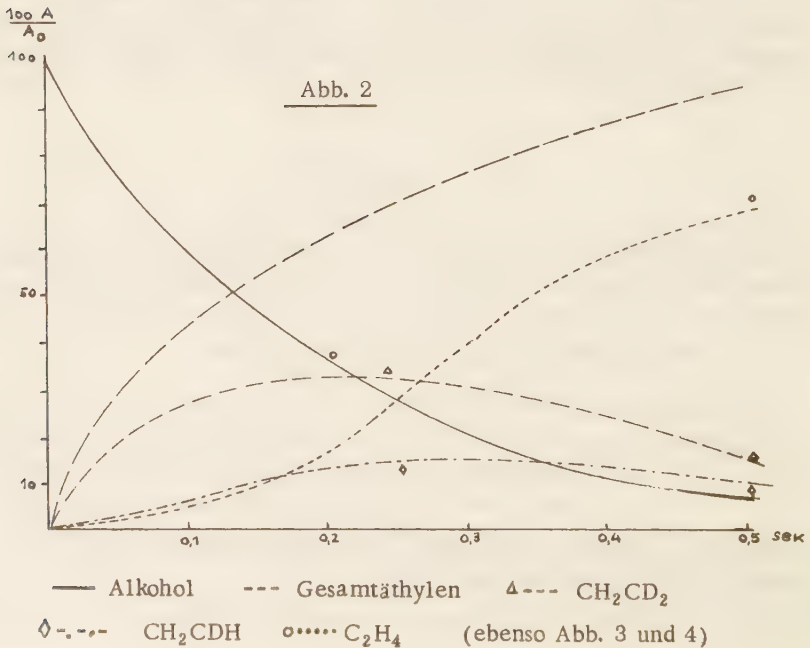
13 mm

Daraus wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten errechnet, mit denen die in Abb. 2 gezeichneten Kurven gezeichnet wurden.

$$k_1 = 5.2 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = 7.2 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = 12 \text{ sec}^{-1}$$



Bei 93.8proz. Schwefelsäure und einer Temperatur $T = 180^\circ$ wurden folgende Ergebnisse erzielt, die in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben sind.

Strömungsgeschwindigkeit:

52 ccm/min.

26 ccm/min.

Äthylenzusammensetzung:

32.9 %

9.2 % CH_2CD_2

11.4 %

8.3 % CH_2CDH

45.7 %

81.5 % C_2H_4

Ausbeute: 12 mm

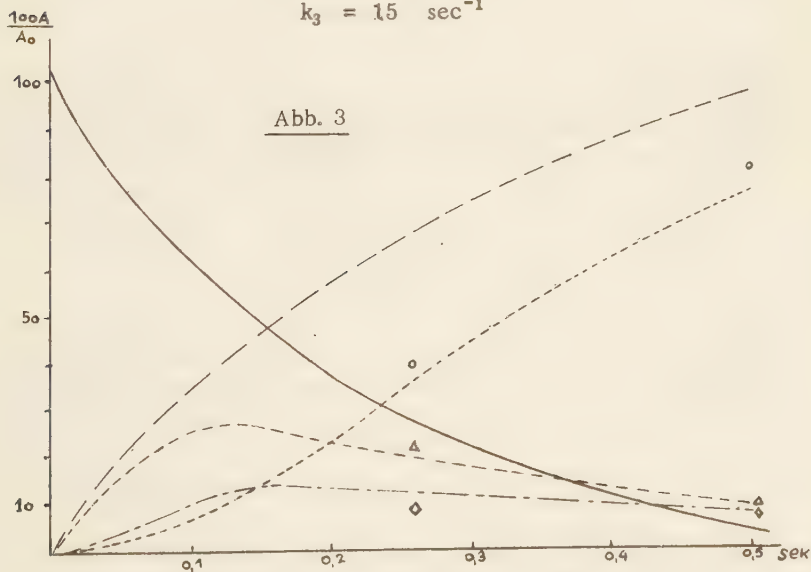
15 mm

Daraus wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten errechnet, mit denen die in Abb. 3 wiedergegebenen Kurven gezeichnet wurden.

$$k_1 = 5.6 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = 9.8 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = 15 \text{ sec}^{-1}$$



Bei 93proz. Phosphorsäure und einer Temperatur $T = 165^\circ$ wurden folgende Ergebnisse erzielt, die in Abb. 4 in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben sind.

Strömungsgeschwindigkeit:

52 ccm/min

26 ccm/min.

Äthylenzusammensetzung:

73.0 %

48.5 % CH_2CD_2

19.5 %

19.5 % CH_2CDH

8.5 %

32.0 % C_2H_4

Ausbeute: 58 mm

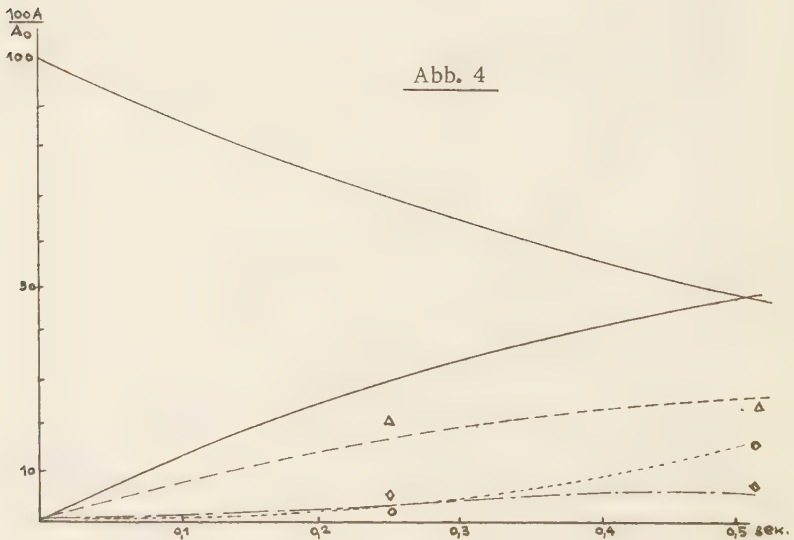
95 mm

Daraus wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten errechnet, mit denen die in Abb. 4 wiedergegebenen Kurven gezeichnet wurden.

$$k_1 = 1.4 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = 2.3 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = 3.6 \text{ sec}^{-1}$$



E. Austauschversuche mit CH_2CD_2

Um zu beweisen, dass dieser Mechanismus von mehreren Folgereaktionen (S. 12 bis 14) den Tatsachen entspricht, wurde dieselbe Reaktion ausgehend von Äthylengemischen bekannter Zusammensetzung unter ähnlichen experimentellen Bedingungen, wie sie bei der Dehydratisierung des Alkohols angewandt wurden, zur Aufklärung des Austauschvorganges bei der Reaktion mit konzentrierten Säuren benützt.

1.) Die Ausgangsstoffe.

Der Alkohol $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ wurde in einer der Strömungsapparatur analogen Anordnung über auf Glaswolle aufgetragenem P_2O_5 dehydratisiert. Es wurden hierbei höhere Ausbeuten erzielt als bei der Anwendung von konzentrierten Säuren und zwar führte die Reaktion bei 225° zu einer 46proz. Ausbeute. Das dabei erhaltene Äthylengemisch hatte der massenspektrometrischen Analyse zufolge die Zusammensetzung:

54.6 % CH_2CD_2
31.6 % CH_2CDH
13.8 % C_2H_4

Ein anderes Äthylengemisch, welches von KRUIS (Lit. 8) durch Elektrolyse von deuterierter Methylmalonsäure dargestellt worden war, wurde ebenso zur Umsetzung mit Mineralsäuren gebracht. Dieses Gasgemisch bestand nach der massenspektrometrischen Untersuchung aus

90.3 % CH_2CD_2
9.0 % CH_2CDH
0.7 % C_2H_4

Für die Umsetzung dieser Äthylengemische mit Säuren wurde die in Abb. 5 skizzierte Apparatur zusammengestellt, und die im folgenden beschriebene Arbeitsweise angewendet.

2.) Beschreibung der Apparatur und Arbeitsweise.

Aus einem Vorratskolben V von 4 l Inhalt, welcher mit Äthylen bekannter Zusammensetzung gefüllt war, wurde durch ein Trockengefäß von etwa 250 ccm Inhalt in die evakuierte Kühlfalle I mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eine mittels des Manometers M abmessbare Menge Äthylens einkondensiert. Durch Öffnen der Hähne A, G und F wurde der Druckausgleich mit der Atmosphäre hergestellt. Dann wurde der Hahn A wieder geschlossen. Durch Wegnehmen der

Kühlung bei Falle I erwärmte sich letztere, und dadurch wurde ein Überdruck erzeugt. Dann wurden die Hähne C und D geöffnet, die Falle II mit flüssigem Stickstoff gekühlt; dadurch strömte das Gasmisch, bestehend aus Äthylen und Luft, durch das Reaktionsgefäß R, welches mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war, und von dort wieder in die nun gekühlte Falle II. Auf seinem Weg durch das Glasrohr zwischen den Hähnen B und C wurde das reagierende Gas erwärmt, was durch einen elektrischen Heizdraht, der um das Glasrohr gewickelt war, erzielt wurde. Dadurch wird vermieden, dass das kalte Gasmisch aus Falle I, das in die reagierende Säure gelangt, in der letzteren eine Temperaturerniedrigung verursacht. Das Reaktionsgefäß war in einen mittels einer regelbaren Heizung versehenen Aluminiumblock eingestellt worden, um die für die Reaktion gewünschte Temperatur einzuhalten.

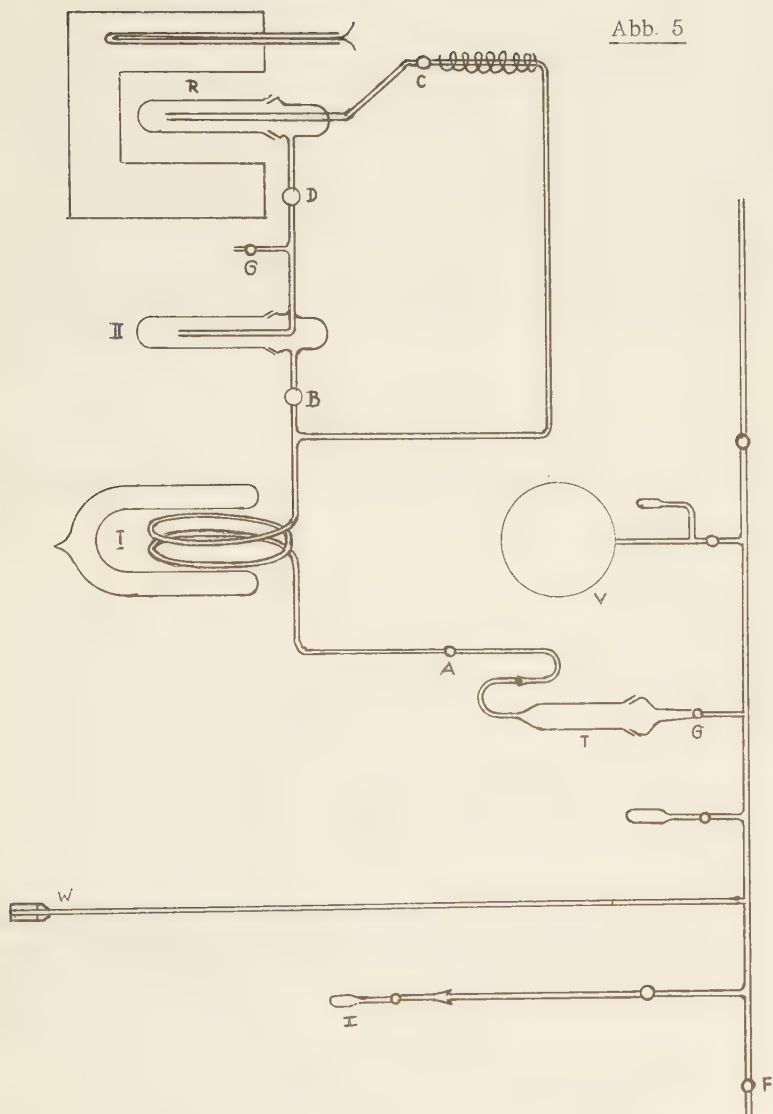
Nach etwa zwei Minuten war das gesamte Gasmisch von Falle I in Falle II gelangt. Mittels des Hahnes G war es möglich, durch Anlegen eines Vakuums die letzten Reste des Äthylens aus Falle I durch die Reaktionsflüssigkeit zu leiten. Dann wurden die Hähne D und G geschlossen und nach Öffnen von Hahn B das in Falle II vorhandene Äthylen in die Falle I sublimiert, was wieder durch Unterstellen eines Dewar-Gefäßes mit flüssigem Stickstoff erreicht wurde. Durch Wiederholen des gesamten Arbeitsganges war es möglich, das Gas mehrere Male durch die reagierende Säure zu leiten. Nach Beendigung des Versuches wurde eine Probe des Äthylens über das Trockensystem T, welches zur Entfernung des Wassers mit P_2O_5 (aufgetragen auf Glaswolle) gefüllt war, in eine Ampulle H abgefüllt und dann der massenspektrometrischen Analyse zugeführt.

Da die Geschwindigkeit des Durchperlens des Gases während eines Versuches verschieden ist, nämlich das Gasmisch bei Beginn des Versuches wegen des grossen Überdruckes schneller durch die Säure strömt als am Ende, werden sich zu Anfang eines Durchganges durch die Reaktionsflüssigkeit weniger CH_2CD_2 -Moleküle mit der Schwefelsäure umsetzen als gegen Ende des Versuches. Diese Unregelmässigkeiten werden jedoch dadurch kompensiert, dass sie bei gleichbleibenden Arbeitsbedingungen bei jedem Durchleiten durch die Säure im selben Masse auftreten und die Probenentnahme des Äthylens jeweils nach Beendigung des Versuches erfolgt.

Für einen Versuch wurden 0.00024 Mole des Äthylengemisches mit 20 ccm Schwefelsäure (93.8proz.) = 0.378 Mol zur Reaktion gebracht. Wegen des grossen Überschusses der Säure H_2SO_4 kann die geringe Menge der im Zuge der Austauschreaktion gebildeten D_2SO_4 bzw. $HDSO_4$ vernachlässigt werden.

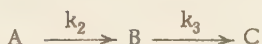
Bei den Versuchen, welche mit konz. Schwefelsäure durchgeführt wurden, bildete sich als Nebenprodukt stets SO_2 . Zur Abtrennung des letzteren wurde das zu analysierende Äthylengemisch der fraktionierten Destillation unterworfen.

Abb. 5



3.) Auswertung der Versuche.

Geht man von Äthylen einer bestimmten analytisch gemessenen Zusammensetzung aus, so wird sich dieses mit zunehmender Zeit zu den niedriger deuterierten Molekülararten umsetzen. Während des Durchströmens durch die Reaktionsflüssigkeit hat sich der ursprünglich vorhandene Prozentgehalt an CH_2CD_2 um einen gewissen Betrag verringert, was durch die Konstante k_2 zum Ausdruck gebracht wird. In Analogie zu den auf S. 12 bis 14 beschriebenen Versuchen wird die Geschwindigkeit der Bildung von C_2H_4 aus CH_2CDH durch k_3 wiedergegeben. Da die Verweilzeit des Äthylengemisches in der Säure bei den auf S. 18 f. beschriebenen Versuchen nicht bekannt ist, wurde dieselbe auf folgende Weise ermittelt: Aus den durch Dehydratation des Alkohols entstandenen Isotopen gemischen war die Geschwindigkeitskonstante des Austausches bestimmt worden (S. 11). In derselben Weise werden diese Geschwindigkeitskonstanten in die für das Reaktionsschema



gültigen Gleichungen eingesetzt. Diese lauten für die Reaktion mit offener Folge:

$$\text{XV} \quad \text{A} = \text{A}_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

$$\text{XVI} \quad \text{B} = \text{A}_0 \frac{k_2}{k_3 - k_2} (e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t})$$

$$\text{XVII} \quad \text{C} = \text{A}_0 \left\{ 1 - \frac{k_2 k_3}{k_2 - k_3} \frac{e^{-k_3 \cdot t}}{k_3} - \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{k_2} \right\}$$

Ist nun beispielsweise die anfänglich vorhandene Äthylenzusammensetzung 90.3 % CH_2CD_2 , 9.0 % CH_2CDH und 0.7 % C_2H_4 , so beträgt die Menge CH_2CD_2 (A), welche nach der Zeit t noch vorhanden ist,

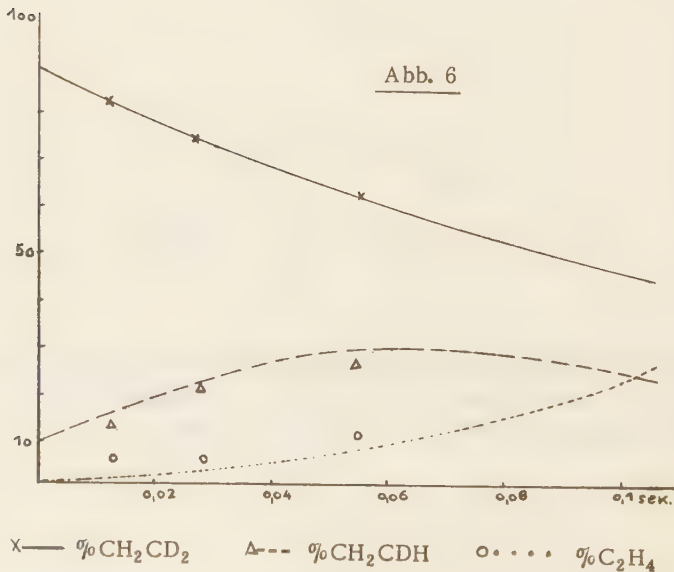
$$\text{A} = 90.3 e^{-k_2 \cdot t}$$

Die Verbindung CH_2CDH (B) wird nach Gl. (XVI) (S. 17) gebildet, zusätzlich zerfällt jedoch noch die anfangs vorhandene Menge von 9% nach Gl. XV, so dass der Betrag an CH_2CDH (B) in dem betrachteten Äthylengemisch folgendermassen lautet:

$$(XVIII) \quad B = 90,3 \frac{k_2}{k_3 - k_2} (e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}) + 9,0 e^{-k_3 \cdot t}.$$

Der Wert für C (C_2H_4) ergibt sich in analoger Weise aus Gl. XVII oder graphisch als Differenz zwischen (A+B) und 100. Diese Verhältnisse sind in Abb. 6 für 93,8proz. H_2SO_4 bei 160° wiedergegeben. Die Konstanten $k_2 = 7,2$ und $k_3 = 12$ wurden von dem Versuch auf S. 11 übernommen.

Ausgangsäthylen	Isotopengemisch nach mehrmaligem Durchleiten			
	1	2	4	
90,3	82,2	75,3	62,2	% CH_2CD_2
9,0	10,6	19,6	26,4	% CH_2CDH
0,7	7,2	5,1	11,4	% C_2H_4



(ebenso Abb. 7-11)

Unter den gleichen Versuchsbedingungen (93.8proz. H_2SO_4 bei 160°) wurde ein Äthylengemisch bestehend aus 54.6% CH_2CD_2 , 31.6% CH_2CDH und 13.8% C_2H_4 mehrere Male durch die Reaktionsflüssigkeit geleitet. In die dabei für die Abnahme des CH_2CD_2 gültige Kurve, welche durch

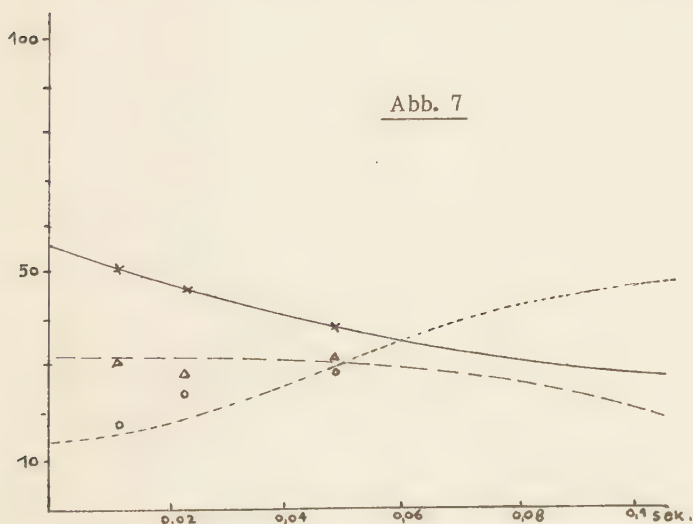
$$A = 54.6 e^{-k_2 \cdot t}$$

wiedergegeben wird, werden die analytisch gefundenen Prozentzahlen für diese Verbindung eingetragen. Die zugehörigen Prozentgehalte der deuteriumärmeren Äthylensorten zeigen eine angenäherte Übereinstimmung mit den theoretisch geforderten Kurven für diese Verbindungen, wie in Abb. 7 gezeigt wird. Die Geschwindigkeitskonstanten betragen nach S. 11

$$k_2 = 7.2$$

$$k_3 = 12$$

Ausgangs- äthylen	Anzahl der Umsetzungen			
	1	2	4	
54.6	51.5	46.3	38.3	% CH_2CD_2
31.6	30.5	28.5	29.4	% CH_2CDH
13.8	18.0	25.2	32.3	% C_2H_4



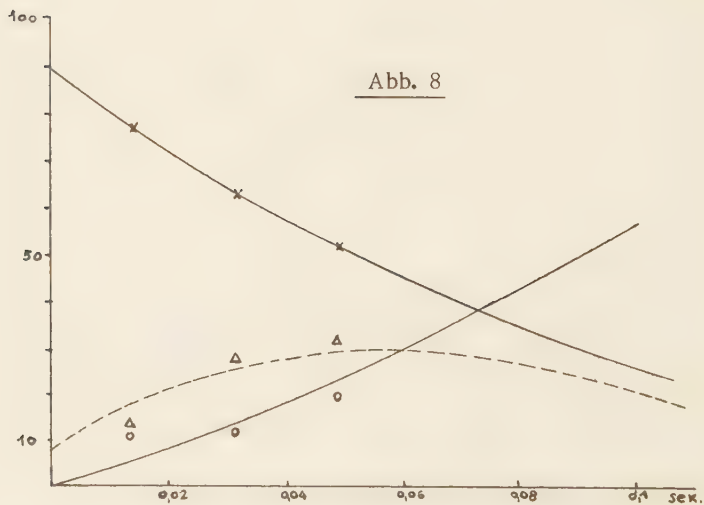
Für 93.8proz. H_2SO_4 bei 180° wurden nach S. 12 folgende Geschwindigkeitskonstanten gefunden:

$$k_2 = 9.8 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = 15 \text{ sec}^{-1}$$

Die daraus berechneten Kurven für den Äthylenaustausch sind in Abb. 8 zusammengefasst und zeigen folgende Übereinstimmung mit dem Experiment:

Ausgangs- äthylen	Anzahl der Umsetzungen			
	1	2	4	
90.3	76.4	61.4	50.1	% CH_2CD_2
9.0	12.5	28.6	31.5	% CH_2CDH
0.7	11.1	11.0	18.4	% C_2H_4



Austauschversuche mit 93.8proz. H_2SO_4 bei 140°

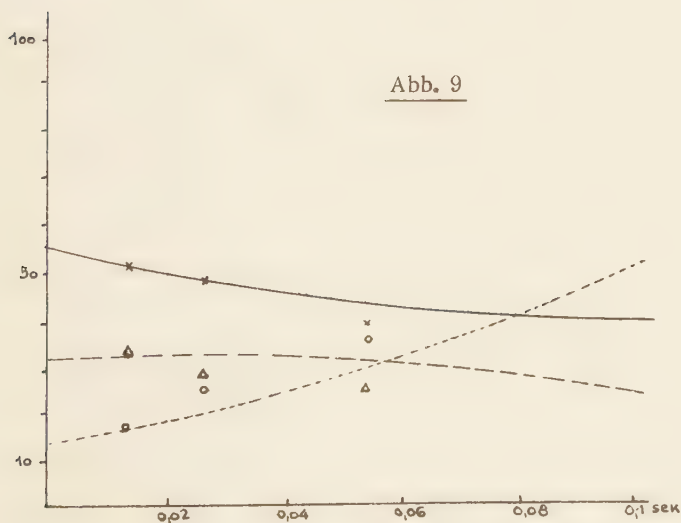
Aus den Abb. 6-8 ist abzulesen, dass die mittlere Dauer für eine Umsetzung in der S. 16a beschriebenen Apparatur 0.013 sec. beträgt.

Trägt man die analytisch gefundenen Prozentzahlen der einzelnen Äthylene bei den für die Anzahl der Umsetzungen entsprechenden Zeiten auf und verbindet die Punkte miteinander, so erhält durch Einsetzen der Werte in die Gl. XV u. XVI auf S. 17 die Geschwindigkeitskonstanten für die im folgenden beschriebenen Versuche. Eine graphische Darstellung derselben ist in Abb. 9 gegeben.

Ausgangs- äthylen	Anzahl der Umsetzungen			
	1	2	4	
54.6	51.2	47.5	38.5	% CH_2CD_2
31.6	32.3	27.4	25.3	% CH_2CDH
13.8	16.5	25.1	36.2	% C_2H_4

$$k_2 = 5.4 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = 8.6 \text{ sec}^{-1}$$



Austauschversuche mit 93proz. H_3PO_4 bei 140°

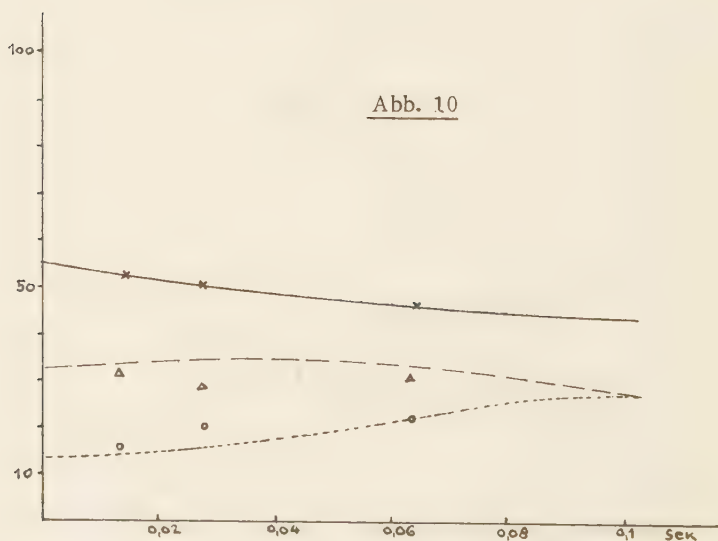
Aus der Abb. 4 (S. 14) wurden für die beiden Geschwindigkeitskonstanten folgende Werte erhalten:

$$k_2 = 2,3 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = 3,6 \text{ sec}^{-1}$$

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den in Abb. 10 wiedergegebenen experimentell gefundenen Messpunkten zeigt der Vergleich mit den diesen Konstanten entsprechenden Kurven.

Ausgangs- äthylen	Anzahl der Umsetzungen			
	1	2	4	
54.6	52.8	51.4	50.9	% CH_2CD_2
31.6	32.5	28.4	30.7	% CH_2CDH
13.8	15.7	20.2	18.4	% C_2H_4



Versuche mit 93proz. H_3PO_4 bei 165°

Aus den nach mehrmaligem Durchleiten des Äthylens erhaltenen Isotopen-
gemischen wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten ermittelt:

$$k_2 = 3.0 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = 4.7 \text{ sec}^{-1}$$

Die Änderung der prozentualen Zusammensetzung bei fortschreitender Zeit
ist in Abb. 11 wiedergegeben.

Ausgangs- äthylen	Anzahl der Umsetzungen			
	1	2	4	
90.3	85.8	81.1	79.2	% CH_2CD_2
9.0	11.2	13.5	15.5	% CH_2CDH
0.7	3.2	5.4	6.3	% C_2H_4



4.) Bestimmung der Aktivierungsenergie des Austausches.

Fasst man die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte für k_1 und k_2 zusammen, so sieht man, sowohl bei Schwefelsäure, als auch bei Phosphorsäure ein Ansteigen des Wertes mit steigender Temperatur.

Temperatur	k_2	k_3	
140°	5.4	8.6	H_2SO_4 (93.8proz.)
160°	7.2	12.0	
180°	9.8	15.0	
140°	2.3	3.6	H_3PO_4 (93proz.)
165°	3.0	4.7	

Aus den verschiedenen k-Werten bei verschiedenen Temperaturen ist es möglich, die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor nach der Arrhenius'schen Gleichung

$$k = A \cdot e^{-Q/RT}$$

zu bestimmen, indem man $\log k$ als Ordinate gegen $1000/T$ als Abszisse aufträgt. Die Aktivierungsenergie ergibt sich dann als $\tan \alpha \cdot 4.57$, wobei α der Winkel ist, den die erhaltene Gerade mit der X-Achse bildet. In Abb. 12 sind die $\log k_2$ - und $\log k_3$ -Werte für Schwefelsäure gegen die 1000fache reziproke Temperatur aufgetragen.

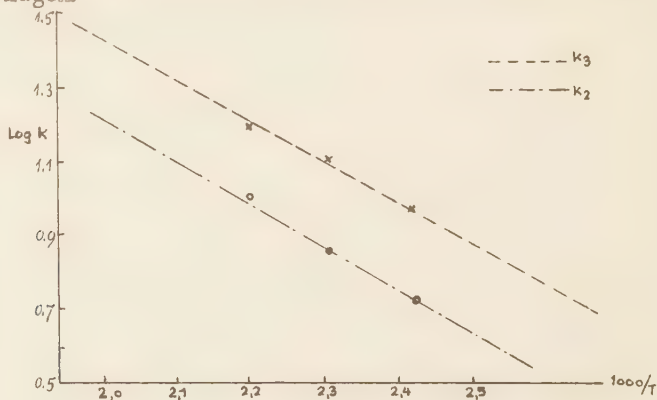


Abb. 12

Aus Abb. 11 ergibt sich für die Aktivierungsenergie des Deuteriumaustausches an Schwefelsäure ein Wert von 6.4 kcal, welcher sowohl für die Temperaturabhängigkeit der k_2 - wie auch der k_3 -Werte zutrifft. Dieser Aktivierungsenergie entspricht ein Häufigkeitsfaktor von etwa 16000 sec^{-1} .

Die Aktivierungsenergie für den Austausch bei Phosphorsäure ergibt sich in grober Näherung durch Einsetzen der beiden Geschwindigkeitskonstanten in die Arrhenius-Gleichung:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \text{zu } 4,4 \text{ kcal.}$$

Der Häufigkeitsfaktor wird als 450 sec^{-1} ermittelt.

5.) Schlussfolgerungen.

Zwischen den bei der Dehydratation des Alkohols $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 (S. 11-14) einerseits, und den Versuchen, bei welchen die Ausgangssubstanz deuteriumhaltiges Äthylen war, andererseits, besteht insofern eine Übereinstimmung, als die bei dem zweiten Verfahren gefundenen Äthylensorten in solchen Verhältnissen vorhanden sind, wie es den Konstanten k_2 und k_3 aus den Versuchen bei der Dehydratation des Alkohols entspricht.

Es ist damit erwiesen, dass die leichteren Äthylenisotopen aus CH_2CD_2 durch Austauschreaktionen gebildet werden, wobei der Übergang von CH_2CDH zum C_2H_4 schneller vor sich geht als die Bildung des CH_2CDH aus CH_2CD_2 .

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur ergab bei Phosphorsäure eine Aktivierungswärme von 4,4 kcal, bei Schwefelsäure 6,4 kcal, wobei derselbe Temperaturbereich für beide Säuren untersucht wurde. Der Häufigkeitsfaktor beträgt im Falle der Schwefelsäure 16000 sec^{-1} bei Phosphorsäure wurde ein solcher von 450 sec^{-1} berechnet. Der 36mal grössere Häufigkeitsfaktor bei H_2SO_4 dürfte damit begründet werden, dass Schwefelsäure eine wesentlich stärkere Säure ist als Phosphorsäure, d.h. stärker dissoziiert ist und dadurch eine grössere Anzahl reaktionsfähiger Teilchen in der Reaktionsflüssigkeit vorhanden sind.

F. Dehydratation von $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ mittels 72proz. H_2SO_4 und Salzzusätzen

1.) Bedeutung des Salzeffektes.

Die katalytische Wirksamkeit einer Substanz ist in gewissem Ausmasse von zweierlei abhängig, nämlich dem Gesamtgehalt an Ionen in der Lösung und dem Effekt, den Neutralsalze ausüben.

Diese letztere Erscheinung ist besonders bei der Säure-Base-Katalyse beobachtet worden und wird allgemein als Salzeffekt bezeichnet. Wird der hervorgerufene Effekt der Ionenstärke der gesamten Lösung zugeschrieben, dann spricht man von einem primären Salzeffekt, wird die Wirkung einem Ion zugeschrieben, welches einen ohne Salzzusatz bestehenden Effekt von H^+ Ionen aufhebt, dann handelt es sich um einen sekundären Salzeffekt.

Arrhenius beobachtete, dass das Hinzufügen von Neutralsalzen zu einer schwachen Säure, die Rohrzuckerinversion proportional der Konzentration beschleunigt. Arrhenius führte dieses Anwachsen der katalytischen Wirksamkeit auf eine wachsende Ionisation zurück, was von BRÖNSTED (Lit. 9) später bewiesen wurde.

Nach DAWSONs Ansicht ergibt sich folgendes: 1.) Ein Neutralsalz erhöht die katalytische Wirksamkeit, ein Effekt, welcher mit steigender Salzkonzentration zunimmt. 2.) Die scheinbare Dissoziationskonstante der Säure wächst bis zu einem Maximum und wird dann wieder kleiner. Der Effekt von Neutralsalzen ist bei höheren Konzentrationen abhängig von interionischen Kräften. Die Kationen des Salzes werden den Anionen des Substrates näher sein und umgekehrt. Auf diese Weise wird bei einem bestimmten Punkt das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit aufhören. Bei höherer Salzkonzentration setzen nämlich die neutralen Salzpaare die Ionisation der Säure herab, ein Vorgang, der durch Assoziationseffekte der Reaktanten hervorgerufen wird.

2.) Ergebnisse bei der Dehydratation von $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ mittels 72proz. H_2SO_4 und Salzzusätzen.

Zur genaueren Untersuchung der Äthylenbildung und der sich daran anschliessenden Austauschreaktionen, sowie zur Klärung der Frage, ob die Grösse des Austausches nur den vorhandenen H^+ -Ionen zuzuschreiben ist, wurden Versuche angestellt, bei denen verschiedene Metallsulfate zu der dehydratisierenden Schwefelsäure zugesetzt worden waren. Da der Katalysator in unserem Falle ionischer Natur ist, kann man durch die Erhöhung der Ionenkonzentration einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne eines primären Salzeffektes vermuten.

Tabelle 2

Zusammenfassung der mittels 72proz. H_2SO_4 und Salzzusätzen erzielten Äthylengemische

Menge des Salzes	Konz. in Mol/l	Strömungs- geschwindigkeit ccm/min	Ausbeute % d.Th.	CH_2CD_2	CDHCH_2	C_2H_4	k_1	k_2	k_3
1,5 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.068	26	3.5	7.1	6.0	86.9	2.4	16	25
15 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.68	26	3.6	11.8	10.6	77.5	2.4	11	17
1,5 g K_2SO_4	0.12	26	3.8	9.2	8.3	81.5	2.4	13	20
15 g K_2SO_4	1.2	26	3.9	18.5	12.8	69.7	2.4	7.8	12
1,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.06	26	3.8	5.8	4.6	89.6	2.4	23	35
15 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.60	26	3.9	12.9	14.5	72.6	2.4	9.8	15
1,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.054	26	3.6	7.9	10.0	82.1	2.4	15	23
15 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.54	26	3.9	14.2	11.5	74.3	2.4	10.3	15
1,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0.053	26	3.8	4.6	4.5	90.9	2.6	20	28
15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0.53	26	4.0	6.2	7.8	86.0	2.4	16	25
1,5 g AgSO_4	0.068	26	4.0	6.2	6.0	87.8	2.7	17	27
1,5 g AgSO_4	0.068	52	2.5	25.4	16.6	58.0	2.7	17	27
15 g AgSO_4	0.68	26	4.1	12.5	10.9	76.6	2.4	10.9	16
1,5 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.06	26	4.2	14.7	12.8	62.5	2.4	8.6	13.6
15 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.6	26	4.2	58.3	28.6	13.1	2.1	2.4	3.6
15 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.6	52	2.8	43.3	26.0	30.7	2.1	2.4	3.6

Sämtliche mit Salzzusätzen durchgeführten Versuche beziehen sich auf 72proz. H_2SO_4 (= 12molar) bei 165°. Die Versuche wurden in der S. beschriebenen Apparatur durchgeführt. Diese Säure ergab ohne Salzzusatz folgendes Isotopengemisch:

Strömungsgeschwindigkeit:

56 ccm/min.	23 ccm/min.
30.6	13.2 % CH_2CD_2
21.2	10.2 % CH_2CDH
48.2	76.6 % C_2H_4

Nach der auf S. 10 f. erläuterten Rechenmethode wurde daraus folgende Geschwindigkeitskonstanten berechnet:

$$\begin{aligned} k_1 &= 2.4 \text{ sec}^{-1} \\ k_2 &= 9.0 \text{ sec}^{-1} \\ k_3 &= 13.0 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

Die mit Salzzusätzen erzielten Isotopengemische und Ausbeuten sind in Tabelle 2 S. 26a zusammengestellt.

Die Bestimmung der verschiedenen Konstanten k_1 , k_2 , k_3 stiess auf Schwierigkeiten, da nur bei 2 Salzzusätzen Versuche mit der doppelten Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt worden waren. Bei zwei weiteren Salzmischungen wurden Versuche zur Bestimmung der Strömungsabhängigkeit der Ausbeute mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ durchgeführt.

Durch Anwendung der Gl. (X) (S. 10) wurden folgende Werte für k_1 erhalten:

Tabelle 3

Salzzusatz	Ausbeute bei 26 ccm/min 52 ccm/min Strömungsgeschwindigkeit		k_1
ohne	46 mm	28 mm	2.4
1.5 g AgSO_4	52 mm	34 mm	2.7
15 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	54 mm	36 mm	2.1
1.5 g CuSO_4	50 mm	31 mm	2.4
15 g K_2SO_4	48 mm	30 mm	2.4

Bei den weiteren Versuchen wurde der aus der Tabelle 3 sich ergebende Mittelwert von $k_1 = 2.4$ in die Gl. (XII) (S. 11) eingesetzt und aus den analytisch bestimmten Prozentgehalten die Konstanten für den Austausch k_2 und k_3 bestimmt.

3.) Versuch zur Umsetzung von Äthylen mit salzhaltiger Schwefelsäure

In der auf S. 16a f. beschriebenen Apparatur wurde eine Mischung von 20 ccm H_2SO_4 (72proz.) und 0.43 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ als Reaktionsflüssigkeit verwendet. Das Äthylen zeigte entsprechend den S. 26a gefundenen Geschwindigkeitskonstanten einen erhöhten Austausch. Die Versuchstemperatur betrug wie in den S. 26a angeführten Versuchen 165° . Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Ausgangsäthylen	Anzahl der Umsetzungen		
	1	4	
54.6	45.3	20.5	% CH_2CD_2
31.6	21.7	13.9	% CH_2CHD
13.8	33.0	65.6	% C_2H_4

Mit den aus Tab. 2 ersichtlichen für $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ berechneten Werten für $k_2 = 20 \text{ sec}^{-1}$ und $k_3 = 28 \text{ sec}^{-1}$ stimmen diese Gasgemische überein.

4.) Graphische Darstellung zweier Beispiele.

Für die bei einem Zusatz von 1.5 g AgSO_4 zu 70 ccm 72proz. Schwefelsäure erhaltenen Äthylengemische ergibt sich folgende in Abb. 13 wiedergegebene zeitliche Abhängigkeit der Äthylenbildung und des sich daran anschließenden Deuteriumaustausches.

Strömungsgeschwindigkeit:

26 ccm/min.

52 ccm/min.

Ausbeute:

34 mm

52 mm Äthylen

Äthylenzusammensetzung:

25.4

6.2 % CH_2CD_2

16.6

6.0 % CH_2CDH

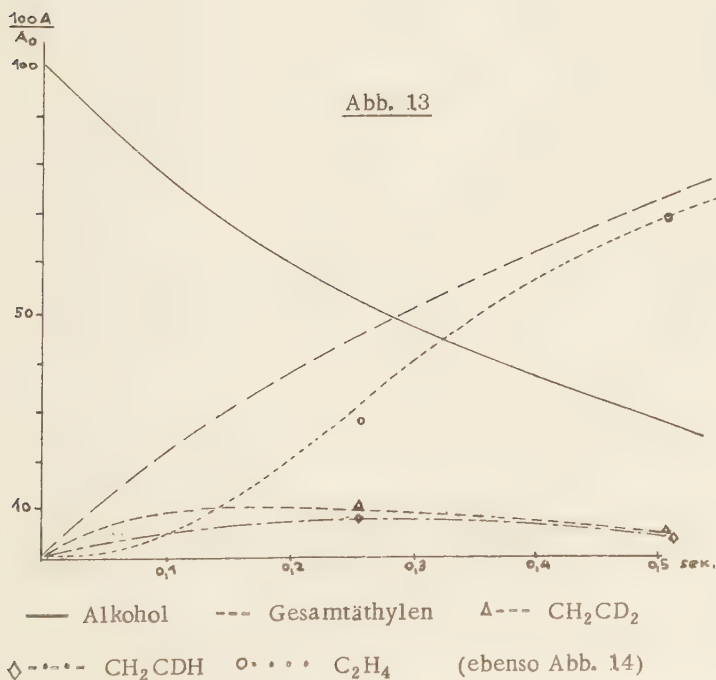
58.0

87.8 % C_2H_4

$k_1 = 2.7 \text{ sec}^{-1}$

$k_2 = 17 \text{ sec}^{-1}$

$k_3 = 27 \text{ sec}^{-1}$



Bei den entsprechenden Versuchen mit einem Gemisch von 15 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und 70 ccm H_2SO_4 wurden folgende in Abb. 14 zusammengefassten Ergebnisse erzielt:

Strömungsgeschwindigkeit:

26 ccm/min.

52. ccm/min.

Ausbeute:

54 mm

36 mm

Äthylenzusammensetzung:

43.3

58.3 % CH_2CD_2

26.0

28.6 % CH_2CDH

30.7

13.1 % C_2H_4

$$k_1 = 2.1 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = 2.4 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = 3.6 \text{ sec}^{-1}$$



5.) Diskussion der Ergebnisse.

Bezüglich der Versuche zur Dehydratation des Alkohols $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ mittels Schwefelsäure, welche Salzzusätze enthielt, ergibt sich folgendes: Die Geschwindigkeit der Äthylenbildung wird durch den Zusatz von Salzen, gleich welcher Konzentration, im wesentlichen nicht beeinflusst, wie aus den wenig veränderten Werten für k_1 in Tabelle 3 (S. 27) zu erkennen ist.

Was die Geschwindigkeit des Deuteriumaustausches betrifft, so ist beim Zusatz geringer Mengen eines Sulfates zu Schwefelsäure eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 festzustellen, was eine Beschleunigung der Austauschreaktionen bedeutet. Diese Beschleunigung des Austausches ist auch durch einen Versuch, bei welchem ein deuteriumhaltiges Äthylengemisch mit kupfersulfathaltiger Schwefelsäure umgesetzt wurde, nachgewiesen worden. Setzt man grössere Mengen Salz zu der dehydratisierenden Säure zu, so ist wiederum ein Absinken der Austauschgeschwindigkeit zu erkennen, wobei im Falle des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und K_2SO_4 eine geringere Austauschgeschwindigkeit als bei der salzfreien Säure resultiert.

Durch einen Zusatz von Metallsulfat wird die dehydratisierende Schwefelsäure reicher an SO_4^{--} beziehungsweise HSO_4^- -Ionen. Dies führt zu dem Schluss, dass nicht allein eine höhere Acidität der Säure, sondern auch eine erhöhte HSO_4^- -Ionenkonzentration zu einem verstärkten Äthylenaustausch führt.

Beim Zusatz grösserer Salzmengen (s. Tabelle 2, S. 26a) bemerkt man hingegen einen höheren Gehalt an CH_2CD_2 als bei geringeren Salzzusätzen. Diese Erscheinung ist mit der eben entwickelten Vorstellung folgendermassen in Einklang zu bringen: Metall-Ionen sind in Lösungsmitteln, wie H_2O oder H_2SO_4 immer solvatisiert. Die Anzahl der Moleküle eines Lösungsmittels, die mit einem Ion in unmittelbare Wechselwirkung treten, hängt in erster Linie von seiner Koordinationszahl und damit seinem Ionenradius und von seiner Ladung ab. Grundsätzlich bestehen für die Erklärung der Wirkungsweise eines erhöhten Salzzusatzes dieselben Bedingungen, wie für geringe Zusätze an Salzen. Beim $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zeigt sich jedoch ein stark verzögernder Einfluss, während ein geringer Zusatz von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eine geringe Beschleunigung hervorruft (s. Tabelle 2). Die Tatsache, dass ein grösserer Salzzusatz eine geringere Beschleunigung der Austauschreaktionen hervorruft als eine geringere Menge Salz, wird damit erklärt, dass sich in der Nähe eines Me^+ -Ions stets eine grössere Anzahl HSO_4^- -Ionen aufhält, welchen die Möglichkeit zur Reaktion nach



nicht mehr gegeben ist. Bei grösserem Gehalt der Schwefelsäure an gelösten

Salzen wird die Wirkung des Lösungsmittels auf die Reaktion abgeschwächt und durch die Wirkung des gelösten Stoffes teilweise ersetzt.

Sind bei einem geringen Zusatz von Salzen durch die damit verbundene Vermehrung der HSO_4^- -Ionen grössere Austauschgeschwindigkeiten zu erwarten, so wird dies bei einem grösseren Zusatz eines Salzes in verstärktem Masse eintreten. Dem überlagert sich jedoch der durch die Me^+ -Ionen hervorgerufene Effekt, so dass insgesamt bei einem grösseren Salzzusatz eine geringere Austauschgeschwindigkeit resultieren kann.

Löst man ein Metallsulfat in Schwefelsäure auf, so wird das Salz zunächst dissoziieren. Mit den in der Schwefelsäure vorhandenen H_3O^+ -Ionen werden sich die zusätzlichen SO_4^{--} -Ionen zu dem austauschfähigen HSO_4^- -Ionen umsetzen:



Der Zusatz an Salz führt also zu einer Vermehrung der HSO_4^- -Ionen und diese wiederum zu einem verstärkten Austausch. Eine Erhöhung der HSO_4^- Konzentration führt, ebenso wie der Übergang von 72proz. H_2SO_4 zu 86proz. H_2SO_4 (Tabelle 1) zu einer Beschleunigung der Austauschreaktionen.

Für den starken verzögernden Effekt, der bei der Anwendung von Aluminiumsulfat gefunden wurde, ist eine weitere Erklärung darin zu suchen, dass in diesem Falle das wasserfreie Salz eingesetzt wurde, während bei Mg-, Na-, Fe-, und Cu-Sulfat das wasserhaltige Salz verwendet wurde.

Durch die Bildung von Komplexverbindungen ist das Aluminiumsulfat befähigt, der Reaktionsflüssigkeit HSO_4^- -Ionen zu entziehen und so die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern. Die Bildung solcher Komplexverbindungen, etwa der Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde beim Erhitzen von 75proz. H_2SO_4 von BOUD (Lit. 10) festgestellt.

Ein ähnlicher bei Zusatz von K_2SO_4 gefundener verzögernder Effekt kann durch die Bildung des Komplexes $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ erklärt werden, der bei Temperaturen von 185-200° von KENDALL u. LANDON (Lit. 11) nachgewiesen wurde.

Eine weitere Diskussionsmöglichkeit bildet die Annahme eines Medium-effektes, der nach HÜCKEL (Lit. 12) darin besteht, dass bei Annäherung zweier Me^+ -Ionen in Schwefelsäure zu den Coulomb'schen Kräften zusätzlich abstossende Kräfte hinzukommen, die von der Polarisierbarkeit der Ionen abhängen, und bei hohen Konzentrationen, bei denen die Ionen einander nahe sind, werden diese Kräfte zu einer Veränderung des Mediums führen. Nach HÜCKEL sind die Ionen nicht allein durch ihre Ladungen und Grösse charakterisiert, sondern auch durch die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte. Ein Ion ist kein starres Gebilde, sondern die Bahnen, welche die Elektronen in dem Ion beschreiben, werden durch

den Einfluss elektrischer Kräfte Deformationen erfahren. Dieses bedingt, dass ausser den reinen Coulomb-Kräften Zusatzkräfte auftreten, welche in einem Medium mit hoher Dielektrizitätskonstante (wie Wasser oder Schwefelsäure) im allgemeinen einer Abstossung zwischen den Ionen gleichkommt.

G. Diskussion des Reaktionsmechanismus

In der folgenden Tabelle 4 sind die bei verschiedenen experimentellen Bedingungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst.

Tabelle 4

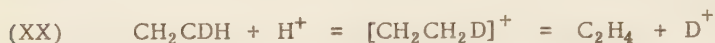
Katalysator	Temperatur	k_1	k_2	k_3	k_2/k_3
1.) H_2SO_4 (93.8proz.)	140°		5.4	8.1	0.62
2.)	160°	5.2	7.2	12	0.60
3.)	180°	5.6	9.8	15	0.65
4.) H_2SO_4 (72proz.)	165°	2.4	9.0	13	0.69
5.) mit 1.5 g AgSO_4	165°	2.7	17	27	0.62
6.) H_2SO_4 (56proz.)	146°	0.8	1.6	2.5	0.64
7.) H_3PO_4 (93proz.)	140°		1.8	2.6	0.70
8.)	165°	1.4	2.3	3.6	0.61

Die durch k_1 charakterisierte Geschwindigkeit der Äthylenbildung geht bei höherer Temperatur schneller vor sich (3, 2), ebenso bewirkt eine grössere Konzentration der Säure eine schnellere Äthylenbildung (2, 4). Der Austausch der einzelnen Äthylensorten (wiedergegeben durch k_2 und k_3) läuft beim Übergang von verdünnter zu konzentrierter Säure (5, 4, 2) durch ein Maximum, welches bei etwa 72proz. H_2SO_4 liegt. Beim Zusatz von Salzen (s. Tabelle 2, S. 26a) liegt in der Mehrzahl der Fälle (abgesehen vom Zusatz von viel $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) eine Steigerung der Austauschgeschwindigkeit vor (4, 5), während die Geschwindigkeit der Äthylenbildung nahezu konstant bleibt.

Dies legt den Schluss nahe, dass zwei verschiedene Mechanismen für die Äthylenbildung und den Deuteriumaustausch zu erwarten sind. Handelt es sich bei der Äthylenbildung um eine Protonenreaktion (Gl. II, III, S. 4), so ist der Austausch des Äthylens sowohl von der H^+ -Ionenkonzentration als auch von der HSO_4^- -Konzentration abhängig, woraus sich ableiten lässt, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 aus zwei Anteilen k_{H^+} und $k_{\text{HSO}_4^-}$ zusammengesetzt sind. Dabei ist k_{H^+} wiederum aus den beiden Konstanten $k_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}$ + $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ zusammengesetzt.

Betrachtet man das Verhältnis k_2/k_3 , so ergibt sich ein im Mittel konstanter Wert von 0,63. Auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über die Anlagerung von H_2O beziehungsweise H^+ an das Äthylen entsprechend den hierfür gültigen Mechanismen nach INGOLD oder POLANYI (Lit. 13) müsste jedoch für die beiden Konstanten ein Verhältnis von $k_2/k_3 = 2$ zu erwarten sein. Für die Erklärung der verschiedenen Austauschgeschwindigkeit des CH_2CD_2 und CH_2CDH ist ein Isotopeneffekt anzunehmen, in dem Sinne, dass ein Deuteriumatom aus der Verbindung CH_2CDH schneller durch Wasserstoff ausgetauscht wird als ein solches aus der Verbindung CH_2CD_2 .

Nehmen wir für den Deuteriumaustausch folgenden formalen Mechanismus an:



so müsste aus dem aktivierten Komplex der Gl. (XX) die Abspaltung eines D-Atomes leichter vor sich gehen als aus dem in Gl. (XIX) auftretenden, intermediär gebildeten Komplex. Vergleicht man die Schwingungsfrequenzen der beiden in Frage kommenden C-D-Bindungen, so folgt aus dem Hocke schen Gesetz für die beiden Gruppierungen:

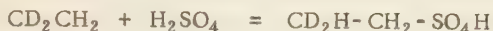
$$(XXI) \quad \nu_1 = \frac{1}{2} \frac{1}{c} \sqrt{\frac{K}{15}}$$

$$(XXII) \quad \nu_2 = \frac{1}{2} \frac{1}{c} \sqrt{\frac{K}{14}}$$

Je grösser die Frequenz ist, desto rascher wird wegen der Vergrößerung des Häufigkeitsfaktors die Reaktion vor sich gehen, der grössere Wert wird also für ν_2 gefunden werden. Daraus ergibt sich, dass die Verbindung (XX) eine raschere Reaktion zeigt, d.h. einen Isotopeneffekt aufweist, der in derselben Richtung liegt, wie er durch das Experiment gefunden wird, allerdings nicht in der erwarteten Höhe, sondern nur um 3%.

Eine weitere Diskussionsmöglichkeit des experimentell erhaltenen Ergebnisses, nämlich dass die Geschwindigkeitskonstante k_3 in den vorliegenden Versuchen stets etwa das 1,6fache des Wertes von k_2 beträgt, liegt in folgender Annahme: Eine Äthylenmolekel CH_2CD_2 , welche in der flüssigen Schwefelsäure absorbiert ist, besitzt zum Unterschied einer solchen im Gaszustand zusätzliche rotatorische Freiheitsgrade, hervorgerufen durch die Aufspaltung der C=C-Doppelbindung (unter Addition von H_2SO_4). Diese nun vorhandene C-C-Einfachbindung

bedingt zusätzliche Rotationsmöglichkeiten der Methylgruppe in dem Ester-molekül gegen die andere Molekülhälfte und gegen die im Flüssigkeitsgitter vorhandenen H_2SO_4 -Moleküle, welche im CH_2CD_2 mit der starren Doppelbindung nicht möglich waren. Bei sämtlichen Äthylensorten sei der Bildung des nächst nieder deuterierten Äthylens ein Gleichgewicht unter Bildung des entsprechenden Esters vorgelagert, z.B.



Da nun das Trägheitsmoment im Falle des Esters $\text{CD}_2\text{H}-\text{CH}_2\text{SO}_4\text{H}$ grösser ist als im Falle des Esters $\text{CDH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_4\text{H}$, lässt sich abschätzen, dass auf Grund der kleineren Zustandssumme des Esters $\text{CD}_2\text{HCH}_2\text{SO}_4\text{H}$ gegenüber dem Ester $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{SO}_4\text{H}$ dieser erstere Ester in geringerer Konzentration vorliegt als derjenige mit dem geringeren Trägheitsmoment und daher der grösseren Zustandssumme. Für die Bruttoreaktion bedeutet dies eine Anreicherung der Verbindung $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{SO}_4\text{H}$, der Ausgangsverbindung zur Bildung des C_2H_4 , welches in den beschriebenen Versuchen stets in bevorzugtem Ausmass gebildet wird. Daraus ergibt sich die Erklärung für das in den Versuchen stets gefundene Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_2/k_3 = 0.63$ und als Zwischenstoff beim Deuteriumaustausch des Äthylens mittels konzentrierter Mineralsäuren die Bildung der entsprechenden Äthylester.

H. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dehydratation des Alkohols $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ und die sich daran anschliessenden Austauschreaktionen des entstandenen Äthylens mit Schwefelsäure und Phosphorsäure untersucht. Durch Vergleich der dabei erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit denen, die beim Umsatz von Äthylen-gemischen bekannter Isotopenzusammensetzung mit Säuren erzielt wurden, konnte gezeigt werden, dass die je nach den Bedingungen verschiedene prozentuale Zusammensetzung des Äthylens auf Grund von Folgereaktionen entsteht und dass die Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktionen mit denjenigen, welche aus den Dehydratationsversuchen ermittelt wurden, eine Übereinstimmung zeigen.

Die Aktivierungsenergie des Deuteriumaustausches von CH_2CD_2 an Schwefel- und Phosphorsäure wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berechnet und ergab für H_2SO_4 6,4 kcal., für H_3PO_4 4.9 kcal. Zur Klärung der Frage, ob der Deuteriumaustausch eine Funktion der H-Ionenkonzentration ist oder ob derselbe auch von anderen Faktoren abhängt, wurden zu der reagierenden Flüssigkeit verschiedene Salze in verschiedenen Mengen zugesetzt. Dabei wurde gefunden, dass eine Erhöhung der HSO_4^- -Ionenkonzentration einen beschleunigten Austausch hervorruft, während die Äthylenbildung durch Salze nicht wesentlich beeinflusst wird.

Aus der Verschiedenheit der Geschwindigkeitskonstanten des Deuteriumaustausches für die beiden Verbindungen CH_2CD_2 und CH_2CDH ergibt sich, dass sich im Zuge der Austauschreaktion die entsprechenden Ester bilden, und dass dem Ester mit zwei D-Atomen eine grössere Beständigkeit zukommt als demjenigen mit nur einem D-Atom.

Lebenslauf

Ich, Wolfgang Leitenberger, wurde am 23.12.29 in Königswald Sudetenland als Sohn des praktischen Arztes Dr. Wilhelm Leitenberger und seiner Ehefrau Emilie geb. Zechel geboren. Von 1935-39 besuchte ich die Volksschule in Königswald, von 1939-45 die Oberschule in Tetschen. Nach der Ausweisung kamen meine Eltern und ich nach Obergünzburg im Allgäu. Von 1946-48 besuchte ich die Oberrealschule in Kaufbeuren, wo ich 1948 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 49 nahm ich das Chemiestudium an der Universität München auf. Nach der Diplom-Chemiker-Vorprüfung 1952 studierte ich zwei Semester an der Universität Innsbruck. Ab Wintersemester 1953 setzte ich das Studium an der Universität München fort, legte im Februar 1955 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab und war seit Sommersemester 1955 am Physikalisch-Chemischen Institut mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit und der vorliegenden Doktorarbeit beschäftigt.

